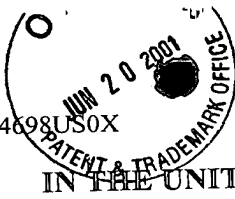


Docket No. 204698US0X



#15

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: DOMENICO SANFILIPPO ET AL

GAU:

SERIAL NO: 09/810,561

EXAMINER:

FILED: MARCH 19, 2001

FOR: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☐ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

ITALY

MI2000A 000551

MARCH 17, 2000

ITALY

MI2000A 002775

DECEMBER 21, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Robert W. Hahl, Ph.D.
Registration No. 33,893



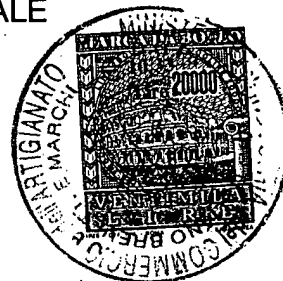
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per **Invenzione Industriale**

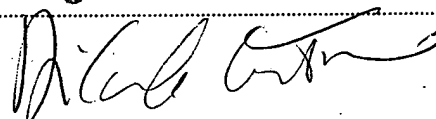
N.
MI2000 A 000551

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li **21 MAR. 2001**

 IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Ing. DI CARLO



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **SNAMPROGETTI S.p.A.**

Residenza **SAN DONATO MILANESE - MI**

2) Denominazione

Residenza

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **GENNARI MARCO E ALTRI**

cod. fiscale **07562850151**

denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE SPA - BREVETTI E LICENZE**

via **F. MARITANO**

n. **26**

città **S. DONATO MILANESE**

cap **20097**

(prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) **CO7C**

gruppo/sottogruppo

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐

NO ☐

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **SANFILIPPO DOMENICO**

3) **PICCOLI VALERIO**

2) **PAGGINI ALBERTO**

4) **MIGLIO ROBERTA**

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) **NESSUNA**

2)

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **24**

Doc. 2) **2** **PROV** n. tav. **01**

Doc. 3) **1** **RIS**

Doc. 4) **1** **RIS**

Doc. 5) **0** **RIS**

Doc. 6) **0** **RIS**

Doc. 7) **0**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

XXXXXXX
istituto di ricerca, processo e riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire **565.000. = (CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA)**

obbligatorio

COMPILATO IL **16/03/2000**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIO DR. MARCO GENNARI

CONTINUA SI/NO **NO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2000A 000551

Reg. A.

DUEMILA

DICIASSETTE

MARZO

L'anno millenovecento

il giorno

00

del mese di

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

D. TITOLO

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

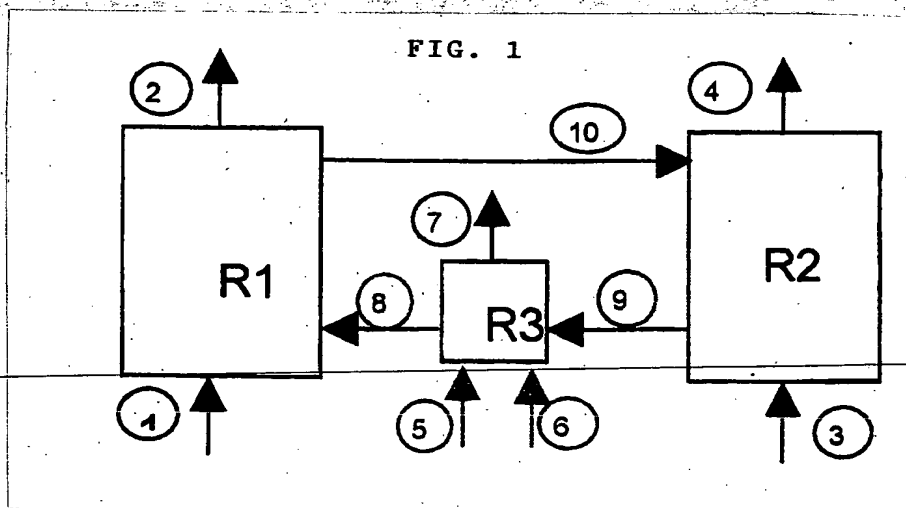
L. RIASSUNTO

Processo per la produzione di idrogeno consistente nel sottoporre ad ossidazione un solido e nel trattare in una zona diversa la forma ossidata così prodotta con un idrocarburo.



M. DISEGNO

FIG. 1



Titolo: " Processo per la produzione di idrogeno".

Snamprogetti S.p.A.

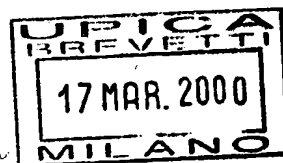
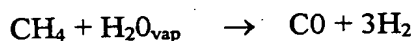
MI 2000A000551

Viale De Gasperi, 16 – 20097 S. Donato Milanese - MI

La presente invenzione ha per oggetto un processo per la produzione di idrogeno che consiste fondamentalmente nel sottoporre ad ossidazione un solido e nel trattare la forma ossidata così prodotta con un idrocarburo: la reazione globale porta alla formazione di idrogeno o di specie facilmente trasformabili in idrogeno, nonché di CO₂ che viene ottenuta in una corrente ad alta concentrazione, che può essere eliminata in giacimenti esausti o sottooceano.

E' noto che l'idrogeno si forma come prodotto di numerose reazioni chimiche, alcune delle quali servono per la sua preparazione. Nei processi industrialmente più interessanti, si parte dagli idrocarburi o dal carbone. L'idrogeno si ottiene dagli idrocarburi per mezzo di vari processi di pirolisi, di cracking e, sostanzialmente, in raffineria da reforming catalitico, oppure in petrolchimica dai gas di sintesi (CO+H₂), prodotti a loro volta per reazione di idrocarburi liquidi o gassosi con vapore (steam reforming) o con ossigeno (ossidazione parziale).

La reazione di steam reforming del gas metano



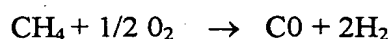
è endotermica e viene generalmente realizzata a temperature molto elevate.

Il primo stadio di reforming è seguito dall'immissione di vapore per gli stadi di shift conversion (alta e bassa temperatura), dalla decarbonatazione mediante lavaggio, nonché dalla successiva purificazione di H₂, da CO residuo, per metanazione. Negli impianti più avanzati, dopo il primo stadio di shift conversion (ad alta temperatura), una unità PSA (Pressure Swing Adsorption) permette la separazione diretta di H₂.

M

L'efficienza ed i costi di investimento di un impianto per la produzione di H₂ sono influenzati principalmente dal rapporto H₂O/CH₄, dalla temperatura di uscita dello stadio di reforming (800-900 °C), dalla configurazione della sezione di shift conversion, dal preriscaldamento dell'aria e dall'efficienza dell'unità di PSA.

L'ossidazione parziale diretta del metano a gas di sintesi



può avvenire anche a temperatura modesta ma tuttavia la selettività della reazione, difficile da controllare per l'inevitabile presenza della reazione di combustione completa, ne ostacola l'applicazione industriale.

Si sta ora affermando un processo che prevede la combustione del metano a CO₂ e H₂O contemporaneamente alla reazione di reforming di CH₄, che non ha reagito, con H₂O e CO₂ (autothermal reforming), così che la esotermicità di una reazione sia bilanciata dalla endotermicità dell'altra. In questo ultimo caso, lo svantaggio è però l'impiego di ossigeno puro per la combustione del metano, che richiede la gestione di un'unità criogenica ausiliaria per la separazione dell'ossigeno dall'aria.

Lo stato dell'arte che illustra quanto detto è ampio, e si fa qui riferimento alla parte introduttiva del brevetto statunitense n. 4.888.131, quale indice e sommario dello stesso.

L'importanza di H₂, è noto, sta nel fatto che tale gas trova impiego sia nel settore della raffinazione del petrolio (hydrocracking, hydrotreating), sia in petrolchimica (sintesi di MeOH, DME, NH₃, idrocarburi via Fischer-Tropsch).

Il processo di riformulazione delle benzine in atto, e le specifiche più stringenti sulla qualità dei prodotti e sul contenuto di zolfo nel diesel provocheranno da

MMP

parte delle raffinerie una richiesta sempre crescente in H_2 . Inoltre, aumenta l'interesse per l'impiego di idrogeno quale vettore energetico per le sue potenziali caratteristiche di "combustibile pulito", dal momento che non determina emissioni nocive, né produce CO_2 .

La Richiedente ha ora trovato una soluzione tecnologicamente avanzata ed industrialmente realizzabile per la produzione da gas naturali di idrogeno ad elevata purezza, e con trasformazione del carbonio dell'idrocarburo sostanzialmente in CO_2 in una corrente ad alta concentrazione priva di inerti.

Caratteristica del procedimento è quella di produrre gas in zone separate in modo da non essere vincolati alle concentrazioni di equilibrio termodinamico o vincolati all'impiego di elevate temperature per la conversione del metano, ritenute condizioni necessarie secondo gli insegnamenti dell'arte nota.

Forma infatti oggetto della presente invenzione un processo per la produzione di idrogeno che si basa sull'uso di un solido ossido-riducente che, per passaggio fra due zone di reazione, si riduce in presenza di un opportuno idrocarburo in una di queste e viene riossidato da un opportuno agente nell'altra, con formazione della forma ridotta dell'agente ossidante.

Caratteristica ulteriore del processo secondo l'invenzione è l'impiego di H_2O e CO_2 quali agenti ossidanti del solido. Questo, a sua volta, si caratterizza per il fatto di poter esistere in almeno due forme, una più ridotta ed una più ossidata, che si differenziano essenzialmente per il contenuto di ossigeno e per il fatto di passare ciclicamente dalla forma più ridotta alla forma più ossidata in modo

reversibile scambiando con l'atmosfera, con cui è in contatto, ossigeno e calore.

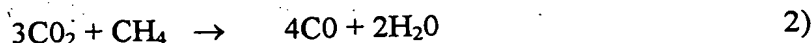
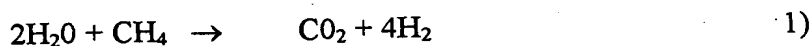
Secondo la presente invenzione, idrogeno viene pertanto ottenuto mediante un processo che prevede le seguenti operazioni:

- ossidazione di un solido in una prima zona di reazione
- passaggio della forma ossidata del solido in una zona di reazione nella quale si alimenta un idrocarburo, e reazione della stessa con tale idrocarburo
- recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla prima zona di reazione



Mentre il solido ossido-riducente può essere scelto tra una molteplice gamma di composti, di cui il seguito della presente descrizione farà chiarezza, l'agente ossidante secondo il processo della presente invenzione può essere costituito da H_2O , CO_2 o miscela delle due; la riossidazione del solido con l'agente ossidante può essere effettuata in uno stadio o attraverso più stadi, comprendendo oltre ai suddetti agenti ossidanti, anche l'impiego di O_2 , aria o aria arricchita in almeno uno degli stadi previsti.

Senza avere la pretesa di entrare nei meccanismi delle varie reazioni coinvolte nel processo secondo la presente invenzione, e, naturalmente, senza che quanto segue venga inteso come limitativo degli scopi della stessa, gli schemi globali (insieme delle varie reazioni di ossido-riduzione) delle trasformazioni realizzate procedendo con le suddette operazioni possono essere rappresentate come segue, con riferimento, all'impiego, quali agenti ossidanti, a H_2O e CO_2 , rispettivamente, e di metano quale idrocarburo alimentato alla zona di reazione summenzionata.



Nel primo caso si ha produzione diretta di idrogeno, mentre nel secondo si dovrà ricorrere alle tecnologie tradizionali che permettono, in maniera semplice ed

efficace, di utilizzare CO per la preparazione di idrogeno: ad esempio, mediante una o più stadi di shift conversion

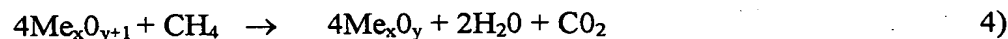
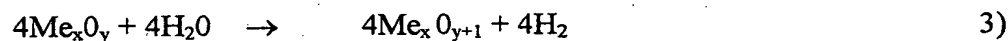


seguiti da purificazione di H_2 , secondo le procedure già descritte.

In entrambi i casi menzionati, 1) e 2), il processo si presenta endotermico, per cui risulta vantaggioso che il processo per la preparazione di idrogeno preveda, oltre alle tre operazioni prima descritte, uno stadio intermedio per la fornitura del calore necessario.

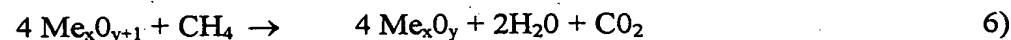
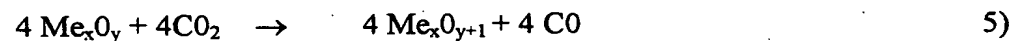
Ancora riferendoci, a scopo puramente esemplificativo, agli schemi reattivi delle trasformazioni che presumibilmente accadono nelle singole zone di reazione, i surriportati schemi, 1) e 2), possono essere espressi come risultato dalle seguenti reazioni:

nel caso di impiego di H_2O come ossidante e di ossidi quali solidi redox:



Me rappresentando l'elemento presente nel solido, che verrà successivamente definito, x e y essendo interi correlati alla valenza e allo stato di ossidazione di questo stesso Me, con $x \geq 1$ e $y \geq 0$.

Nel caso di impiego di CO_2 come ossidante:



valendo le stesse suddette considerazioni per Me, x, ed y.

Il passaggio della forma ossidata del solido, da 3 a 4 (o da 4 a 3) e da 5 a 6 (o da 6 a 5) rispettivamente, verrà allora realizzato attraverso una opportuna fornitura di calore che costituisce pertanto una quarta operazione del processo per

MS

la produzione di idrogeno secondo la presente invenzione: il calore può così essere fornito in via diretta, o in via indiretta, e sarà l'esperienza dell'uomo dell'arte a decidere quale specifica procedura adottare, ogni scelta rientrando naturalmente nel significato e negli scopi della presente invenzione.

Vantaggiosamente, il calore può essere fornito tramite combustione di parte dell'idrogeno formato, ovvero per combustione di metano, e sarà ancora l'esperienza dell'uomo dell'arte a suggerire ed indicare le condizioni ottimali per la realizzazione dello stesso, in funzione anche delle reazioni su cui fondare il processo per la preparazione di idrogeno secondo la presente invenzione..

L'idrocarburo che viene alimentato alla zona di reazione nella quale, secondo gli stadi operativi, tramuta la forma ossidata del solido, può essere scelto tra più nomi appartenenti a questa classe di composti: particolare enfasi conviene che si ponga sull'impiego di idrocarburi alifatici e particolarmente di metano anche se altri e diversi riducenti possono essere adatti allo scopo, come ad esempio effluenti (waste gas) di impianti chimici.

Solidi impiegabili, a loro volta, sono quelli che, comprendendo almeno un elemento Me, sono contraddistinti dal fatto che Me è scelto tra gli elementi che possiedono almeno due diversi stati di ossidazione, stabili nelle condizioni di reazione, che si differenziano per il contenuto di ossigeno e per il fatto di essere in grado di passare ciclicamente dalla forma più ridotta alla forma più ossidata, e viceversa, cioè in grado di sottostare ad un processo di ossidoriduzione. E' risultato vantaggioso l'impiego di solidi contenenti elementi rispondenti alla formula

Me_xO_y , nella quale Me, x e y hanno i significati già visti nel corso della presente descrizione.

M/V

Sono utilizzabili solidi contenenti uno o più elementi con le caratteristiche sopra menzionate, e sono impiegabili come tali o in miscela con altri elementi che non sono soggetti a reazioni di ossidoriduzione; la fase reattiva così ottenuta a sua volta è impiegabile come tale o opportunamente dispersa o supportata su composti quali silica, allumina, o altri ossidi. Possono essere presenti anche componenti minoritari, definiti promotori o attivatori, questi appartengono tipicamente alla classe dei metalli nobili, come Pt, Pd, Au e Rh.

A titolo di esempio, elementi ossidoriducibili che possono essere presenti nei solidi da utilizzare nel processo secondo la presente invenzione sono Ce, Pr, Ni, Co, Fe, V, Mo, Nb, Mn, Cu, Cr sotto forma di sali, ossidi o anidridi. Come accennato, su tutti risulta particolarmente vantaggioso l'impiego di solidi contenenti ossidi rispondenti, nella forma ossidata, alla formula Me_xO_y ed elencati nella successiva Tabella 1.

Secondo una forma di realizzazione preferita, nel caso che nella prima zona di reazione si operi con H_2O , si provvede alla rimozione di idrogeno nel mentre si forma per evitare, nella fase di reazione con metano, la miscelazione di CO_2 e H_2 che potrebbe, con la formazione di CO/H_2O , ridurre la conversione; CO_2 che si forma si presenta in una corrente ad alta concentrazione completamente priva di azoto (o altri inerti), ed è quindi di semplice ed immediata eliminazione.

Nel caso di impiego di CO_2 quale ossidante, CO che si forma nella prima zona di reazione può essere utilizzato tal quale per usi chimici o venir utilizzato per la preparazione di idrogeno attraverso, come accennato, uno o più stadi di shift conversion con vapore.

Rientra anche nel significato e negli scopi della presente invenzione l'impiego, nella prima fase di ossidazione, di un agente ossidante costituito da una miscela di H_2O e CO_2 , nel qual caso si ottiene gas di sintesi.

Ulteriori dettagli saranno comprensibili dalla lettura della seguente sezione esemplificativa, con la quale si intende meglio illustrare l'invenzione senza tuttavia limitarne i campi.

Esempio 1

Con riferimento al disegno riportato in Figura 1, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H_2) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato idrogeno come combustibile (scambio di calore indiretto).

Nella prima zona di reazione (R1) viene alimentata acqua (linea 1) e si produce H_2 (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: anidride carbonica ed acqua (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano idrogeno (linea 5) e aria (linea 6) e si ottiene H_2O ed azoto (linea 7).

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9), il solido riscaldato al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 8) ed il solido ossidato nuovamente al reattore R2 (linea 10).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue (The Thermodynamics of Organic Compounds – D.Stull, E Westrum):



in R2 $\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -191.7 \text{ kcal/mole}$

in R3 $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -57.8 \text{ kcal/mole}$

in R1 $\text{MeO}_x \Rightarrow \text{MeO}_{(x+1)}$ $\Delta H = -X \text{ kcal/mole}$

in R2 $\text{MeO}_{(x+1)} \Rightarrow \text{MeO}_x$ $\Delta H = X \text{ kcal/mole}$

dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido. In base a proprietà termodinamiche note, come i calori di formazione della fase ossidata e della fase ridotta tra loro in equilibrio (Perry's Chem.Eng.Handbook), può essere identificata una lista di materiali adatti allo scopo, alcuni dei quali si riportano a titolo esemplificativo nella tabella 1 che segue.

Nella tabella 1 viene specificata la reazione che compete all'elemento ossidoriducibile contenuto nel solido ed il calore di formazione delle due forme identificate in condizioni standard: forma ossidata (DH_{ox}) e forma ridotta (DH_{red}).

E' noto che una miglior definizione del calore assorbito/generato dall'ossidoriduzione del solido dovrebbe comprendere anche la quantità di calore che compete alla variazione di capacità termica del solido a pressione costante per la variazione di temperatura indotta nella massa reagente; ma quest'ultima quantità di calore è normalmente modesta rispetto alla variazione di calore di formazione misurato in condizioni standard, di conseguenza DH° riportato in tabella 1 rappresenta con sufficiente approssimazione la caratteristica termodinamica del materiale e può quindi essere impiegata per il calcolo del bilancio ponderale e termico nel seguito descritto.

Disporre di misure sperimentali del calore scambiato durante l'ossidoriduzione del solido nelle condizioni di reazione, che possono essere misurate con strumenti tipo DSC (Differential Scanning Calorimeter) o DTA (Differential Ther-

mal Analyser), permette una miglior definizione del bilancio nel seguito impostato.

Tabella 1

	Forma ossidata	Forma ridotta		DHox (kcal/mole)	DHred (kcal/mole)	DH° (kcal/mole)
A	2 CeO ₂	= 1 Ce ₂ O ₃	+ 0,5 O ₂	-247,9	-434,9	60,9
B	2 CrO ₃	= 1 Cr ₂ O ₃	+ 1,5 O ₂	-141,1	-272,5	9,7
C	2 CuO	= 1 Cu ₂ O	+ 0,5 O ₂	-37,5	-41,4	33,6
D	1 CuO	= 1 Cu	+ 0,5 O ₂	-37,5	0	37,5
E	3 Fe ₂ O ₃	= 2 Fe ₃ O ₄	+ 0,5 O ₂	-196,5	-266,9	55,7
F	1 Fe ₂ O ₃	= 2 FeO	+ 0,5 O ₂	-196,5	-63,3	69,9
G	3 Mn ₂ O ₃	= 2 Mn ₃ O ₄	+ 0,5 O ₂	-228,9	-331,6	23,5
H	1 Mn ₃ O ₄	= 3 MnO	+ 0,5 O ₂	-331,6	-92	55,6
I	1 MoO ₃	= 1 MoO ₂	+ 0,5 O ₂	-178,1	-140,8	37,3
L	1 NiO	= 1 Ni	+ 0,5 O ₂	-57,3	0	57,3
M	2 PrO ₂	= 1 Pr ₂ O ₃	+ 0,5 O ₂	-229,9	-435,7	24,1
N	1 SnO ₂	= 1 SnO	+ 0,5 O ₂	-138,8	-68,3	70,5
O	1 TiO ₂	= 1 TiO	+ 0,5 O ₂	-225,5	-125,7	99,8
P	1 V ₂ O ₅	= 1 V ₂ O ₃	+ 1 O ₂	-370,9	-291,3	79,6
Q	1 WO ₃	= 1 WO ₂	+ 0,5 O ₂	-201,4	-140,9	60,5

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 1 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico.

Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 2 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di 50 t/h di idrogeno (linea 2), e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier (tipicamente allumina).

Tabella 2

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
H ₂		50			8,5					
H ₂ O	450			225			76,9			
CO ₂				275						
CO										
M								3200	3200	
MO										3600
N ₂						222,4	222,4			
O ₂						68,3				
CH ₄			100							
carrier								3200	3200	3200
Totale	450	50	100	500	8,5	290,7	299,3	6400	6400	6800

Dai dati di tabella 2 risulta che è possibile ottenere da 100 t/h di metano una produzione netta di idrogeno di 41,5 t/h, caratterizzato da una purezza del 100%. Le 41,5 t/h di H₂ sono date dalla produzione di 50 t/h nella zona di reazione 1 e dal consumo di 8,5 t/h nell'unità di sostegno termico; contemporaneamente si ha la formazione di una corrente concentrata di CO₂ ed H₂O priva di inerti da 500 t/h, questo facendo ricircolare 6400-6800 t/h di solido tra le 2 zone di reazione.

Viene pertanto sottolineato che aspetto vantaggioso del procedimento proposto è nella produzione dei gas di riduzione del solido (CO₂ ed H₂O) e nella produzione di H₂ in zone separate per cui sono notevolmente ridotti i costi di separazione e purificazione dell'idrogeno.

Note le caratteristiche termodinamiche del solido è possibile stimare i livelli termici delle due zone di reazione. Nella tabella 3 che segue sono riportate le temperature relative alle linee 8, 9 e 10 calcolate per alcune delle ossidoriduzioni

riportate in tabella 1. I calcoli sono stati svolti assumendo di tralasciare in prima approssimazione i calori sensibili delle correnti gassose e di attribuire il

trasporto di calore nel sistema solo alla movimentazione del solido, caratterizzato da un calore specifico (cp) pari a 0,25 cal/g/°C. Nella situazione descritta il trasporto di calore con il solido è prevalente, per effetto di massa, rispetto al calore legato alle correnti gassose, inoltre i calori sensibili delle correnti gassose possono essere recuperati mediante adeguati scambi termici tra le correnti in ingresso ed in uscita dalle due zone di reazione.

Tabella 3

Riga Tab.1	DH° (kcal/mole)	Linea 8 (°C)	Linea 9 (°C)	Linea 10 (°C)
I	37	700	565	399
E	56	700	657	691
A	61	600	539	618
N	70	600	443	778

Si osserva che al variare del calore scambiato dal solido viene modificato il profilo termico delle due zone di reazione, raggiungendo ad esempio nell'ipotesi di impiego di un elemento con le caratteristiche termodinamiche riportate in tabella 1 alla riga E un profilo sostanzialmente piatto.

E' degno di nota anche il fatto che la temperatura dell'intero ciclo di produzione dell'idrogeno è normalmente inferiore a quella tipicamente impiegata negli attuali processi di produzione di idrogeno per steam reforming o autothermal reforming di metano, costituendo aspetto vantaggioso del procedimento proposto.

Esempio 2

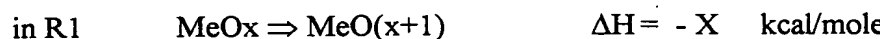
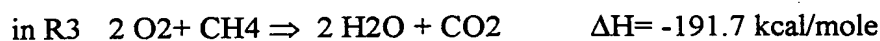
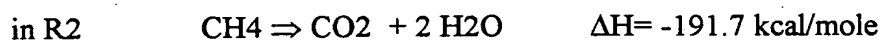
Con riferimento al disegno riportato in Figura 2, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H₂) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato metano come combustibile in alternativa all'idrogeno.

MM

Nella prima zona di reazione (R1) entra acqua (linea 1) e si produce H₂ (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: anidride carbonica ed acqua (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano metano (linea 5) e aria (linea 6) e si ottiene H₂O, anidride carbonica ed azoto (linea 7).

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 10), il solido ossidato all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9) ed il solido riscaldato nuovamente al reattore R2 (linea 8).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue:



dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido, come meglio definito nell'esempio 1 e relativa tabella 1.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 2 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con

l'unità supplementare di sostegno termico. Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 4 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di 50 t/h di idrogeno (linea 2), e l'impiego di un ele-

mento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier.

Tabella 4

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
H ₂		50								
H ₂ O	450			225			46,4			
CO ₂				275			56,7			
CO										
M										3200
MO								3600	3600	
N ₂						268,2	268,2			
O ₂						82,4				
CH ₄			100		20,6					
carr								3200	3200	3200
Totale	450	50	100	500	20,6	350,6	371,2	6800	6800	6400

Dai dati di tabella 4 si osserva che è possibile ottenere da 121 t/h di metano, in parte impiegato per ridurre il solido ed in parte impiegato nell'unità di sostegno termico, una produzione di idrogeno di 50 t/h (linea 2), contemporaneamente alla formazione di una corrente concentrata di CO₂ ed H₂O priva di inerti da 500 t/h (linea 4), questo facendo ricircolare 6400-6800 t/h di solido tra le zone di reazione.

Note le caratteristiche termodinamiche del solido è poi possibile stimare i livelli termici delle due zone di reazione. Nella tabella 5 che segue sono riportate le temperature relative alle linee 8, 9 e 10 calcolate per l'ossidazione riportata alla riga I in tabella 1. I calcoli sono stati svolti assumendo di tralasciare in prima approssimazione i calori sensibili delle correnti gassose, e di attribuire il trasporto di calore nel sistema solo alla movimentazione del solido, caratterizzato da un calore specifico (cp) pari a 0,25 cal/g/°C. Nella situazione descritta il trasporto di calore con il solido è prevalente, per effetto di massa, rispetto a quello

delle correnti gassose, inoltre i calori sensibili delle correnti gassose possono essere recuperati mediante adeguati scambi termici tra le correnti in ingresso ed in uscita dalle due zone di reazione.

Tabella 5

Riga Tab.1	DH° (kcal/mole)	Linea 8 (°C)	Linea 9 (°C)	Linea 10 (°C)
I	37	534	399	700

Esempio 3

Con riferimento al disegno riportato in Figura 2, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di CO) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato metano come combustibile.

Nella prima zona di reazione (R1) entra CO₂ (linea 1) e si produce CO (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: CO₂ ed H₂O (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano metano (linea 5) e aria (linea 6) e si ottengono H₂O, anidride carbonica ed azoto (linea 7).

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 al reattore di produzione del gas di sintesi (linea 10), il solido ossidato all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9) ed il solido riscaldato nuovamente al reattore R2 (linea 8).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue:

in R1 $\text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}$ $\Delta H = 67.6 \text{ kcal/mole}$

in R2 $\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta H = -191.7 \text{ kcal/mole}$

in R3 $2 O_2 + CH_4 \Rightarrow 2 H_2O + CO_2$ $\Delta H = -191.7 \text{ kcal/mole}$

in R1 $MeO_x \Rightarrow MeO_{(x+1)}$ $\Delta H = -X \text{ kcal/mole}$

in R2 $MeO_{(x+1)} \Rightarrow MeO_x$ $\Delta H = X \text{ kcal/mole}$

dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido, come meglio definito nell'esempio 1 e relativa tabella 1.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 2 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico. Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 6 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di ca. 140 t/h di CO (linea 2) e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier.

Tabella 6

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
H2										
H2O				45			18,5			
CO2	220			55			22,6			
CO		140								
M										640
MO								720	720	
N2						106,9	106,9			
O2						32,8				
CH4			20		8,2					
Carr								640	640	640
Totale	220	140	20	100	8,2	139,7	147,9	1360	1360	1280

///

Si sottolinea che è possibile ottenere da ca. 28 t/h di metano, in parte impiegato per ridurre il solido ed in parte nell'unità di sostegno termico, una produzione di CO di 140 t/h (linea 2), questo facendo ricircolare 1280-1360 t/h di solido tra le due zone di reazione. Da 140 t di CO si possono sviluppare 112.000 Nmc di H₂ secondo processi noti nello stato dell'arte.

Esempio 4

Con riferimento al disegno riportato in Figura 2, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H₂) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato idrogeno come combustibile.

Nella prima zona di reazione (R1) entra acqua (linea 1) e si produce H₂ (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: anidride carbonica ed acqua (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano idrogeno (linea 5) e aria (linea 6) e si ottiene H₂O ed azoto (linea 7).

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 10), il solido ossidato all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9) ed il solido riscaldato nuovamente al reattore R2 (linea 8).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue:

in R1	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2$	$\Delta H = 57.8 \text{ kcal/mole}$
in R2	$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$\Delta H = -191.7 \text{ kcal/mole}$
in R3	$\frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -57.8 \text{ kcal/mole}$

in R1 $\text{MeOx} \Rightarrow \text{MeO}(x+1)$ $\Delta H = -X \text{ kcal/mole}$

in R2 $\text{MeO}(x+1) \Rightarrow \text{MeOx}$ $\Delta H = X \text{ kcal/mole}$

dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido, come meglio definito nell'esempio 1 e relativa tabella 1.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 2 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico. Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 7 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di 150.000 Nmc/h di idrogeno equivalenti a 13,4 t/h (linea 2) e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier. Tale solido è quindi caratterizzato da un contenuto di ossigeno reversibile pari a 5.9 %.

Degno di nota è che si consumano solo 37.500 Nmc/h di metano per una produzione netta di idrogeno di 124.373 Nmc/h, questo facendo ricircolare 1.714-1.821 t/h di solido tra le due zone di reazione.

Con lo schema proposto il consumo specifico di metano, in termini di energia per volume di H₂ è pari a 2,56 Gcal per una produzione netta di 1.000 Nmc di H₂, utilizzando per il metano un potere calorifico inferiore di 8.500 kcal/Nmc; inoltre l'emissione specifica di CO₂ è pari a ca. 300 Nmc per 1000 Nmc di H₂

prodotti. Quest'ultimo valore rappresenta un aspetto vantaggioso del presente procedimento in termini di efficienza ambientale, in quanto tale valore si colloca ben al di sotto dei rilasci tipici di CO₂ nell'ambiente degli altri processi noti per

la produzione di H₂. A titolo esemplificativo lo steam reforming del metano è caratterizzato da un'emissione specifica di CO₂ tipicamente superiore a 360 Nmc per 1000 Nmc di H₂ (Modern Production Technologies in Nitrogen 1997 CRU Publishing Ltd pagg. 102-115).

Tabella 7

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	t/h	t/h	t/h
H ₂		150000			25627					
H ₂ O	150000			75000			25627			
CO ₂				37500						
CO										
M										857
MO								964	964	
N ₂						47654	47654			
O ₂						12814				
CH ₄			37500							
carrier								857	857	857
Totale	150000	150000	37500	112500	25627	60468	73281	1821	1821	1714

Esempio 5 (comparativo)

Nella tabella 8, che segue, sono riportati i consumi energetici per diverse configurazioni di processo relative alla produzione di idrogeno da steam reforming di gas naturale, applicabili ad impianti di capacità di produzione di H₂ fino a 566.000 Nmc/h; i dati sono disaggregati tra consumo energetico dovuto all'impiego di gas naturale come combustibile (fuel) e come materia prima (feed) e sono dettagliati per tre configurazioni di processo tipiche (Modern Production Technologies in Nitrogen 1997 CRU Publishing Ltd pagg. 102-115), dove il caso base è caratterizzato da una temperatura di uscita del reformer di 850°C, un rapporto vapore su carbonio 3,2 e da un'efficienza dell'unità di PSA dell' 86%. Dai dati esposti si osserva che caratteristica vantaggiosa del procedimento proposto nella presente invenzione è il consumo energetico spe-

cifico di gas naturale che risulta pari a 2,56 Gcal / 1.000 Nmc di H₂ (dati in esempio 4), inferiore ai valori rappresentativi del processo di steam reforming esplicitati in tabella 8.

Tabella 8

Consumi per 1000 Nmc di H ₂			
	caso base	caso base + low temperature shift conversion	caso base + pre reformer
Feed (Gcal)	3,15	3,02	3,15
Fuel (Gcal)	0,81	0,97	0,71
Feed + Fuel (Gcal)	3,96	3,99	3,85
Steam export (t)	1,08	1,12	0,90




Rivendicazioni

1. Processo per la produzione di idrogeno consistente nel sottoporre ad ossidazione un solido e nel trattare in una zona diversa la forma ossidata così prodotta con un idrocarburo.
 2. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti operazioni:
 - Ossidazione di un solido in una prima zona di reazione;
 - Passaggio della forma ossidata del solido in una zona di reazione nella quale si alimenta un idrocarburo, e reazione della stessa con tale idrocarburo;
 - Recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla prima zona di reazione;
 - Fornitura di calore.
 3. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale la fornitura di calore viene effettuata preferenzialmente nel corso di una delle ultime due operazioni.
 4. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che il solido, nella prima zona di reazione, viene fatto reagire con un agente scelto tra H_2O , e CO_2 o miscele delle due.
 5. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione caratterizzato dal fatto che il solido, nella prima zona di reazione, viene fatto reagire preferibilmente con H_2O .
-
6. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che il solido sottoposto ad ossidazione nella prima zona di
-

reazione comprende almeno un elemento contraddistinto da almeno due diversi stati di ossidazione, stabili nelle condizioni di reazione.

7. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che il solido, nelle due diverse situazioni, è ulteriormente caratterizzato da differenti ammontari di ossigeno e di entalpia ed è in grado di passare ciclicamente e continuamente dalla forma più ridotta alla forma più ossidata, e viceversa.
8. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale il solido si caratterizza ulteriormente per la presenza di un componente, risponde nella forma ridotta alla formula Me_xO_y , con Me elemento connotato dalle summenzionate caratteristiche, e $x \geq 1$, $y \geq 0$.
9. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione precedente nel quale il componente rispondente alla formula Me_xO_y contiene un elemento preferibilmente scelto fra Ce, Pr, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mn, V, Nb e Mo.
10. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione precedente nel quale il solido contiene anche un metallo come promotore, in percentuale inferiore allo 0.5%, dove il promotore è preferibilmente selezionato tra Pt, Pd, Au e Rh.
11. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 8 nel quale il solido sottoposto ad ossidazione, contiene un elemento rispondente alla formula Me_xO_y , preferibilmente scelto tra quelli elencati nella Tabella 1.
12. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che la forma ossidata del solido reagisce con un idrocarburo preferibilmente scelto fra gli idrocarburi alifatici.

13. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale la reazione fra la forma ossidata del solido e l'idrocarburo alifatico viene effettuata preferibilmente quando tale idrocarburo alifatico è CH_4 .
14. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 nel quale la fornitura di calore avviene mediante l'utilizzo di un'unità supplementare di sostegno termico, interposta fra le due zone di reazione.
15. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale la fornitura di calore viene realizzata utilizzando idrogeno come combustibile.
16. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 14 nel quale la fornitura di calore viene realizzata utilizzando metano come combustibile.

Il Mandatario Dr.  GENNARI

17 MAR. 2000

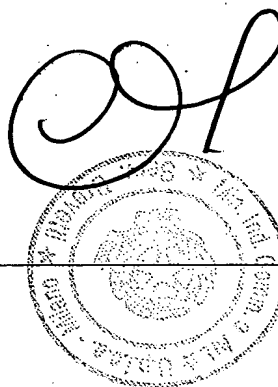


Figura 1

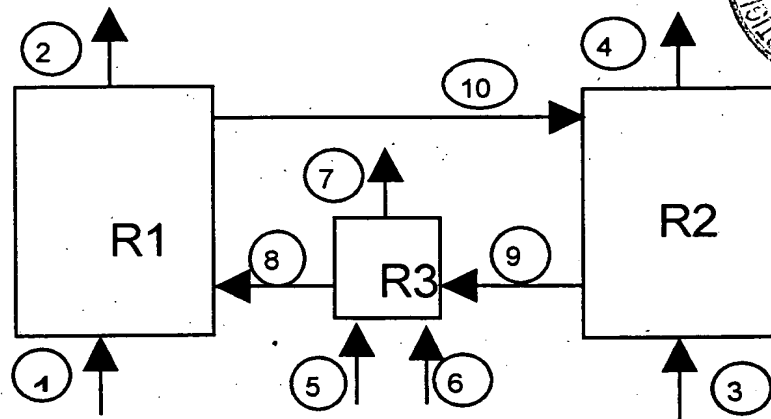
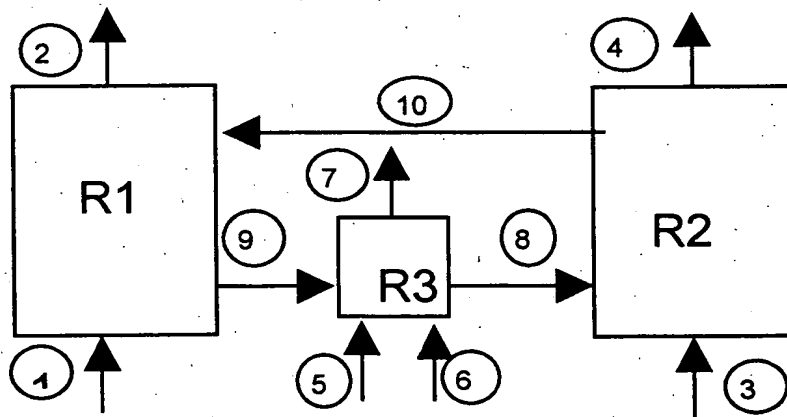


Figura 2



M 2000A000551

Mano fern



22850

SERIAL NO.: 09/810,561

FILING DATE: MARCH 19, 2001